

181. Über die Bestimmung des Dampfdruckes von festem Cäsium-, Rubidium- und Kaliumchlorid nach der Mitführungsmethode im Stickstoffstrom

von W. D. Treadwell und W. Werner.

(5. VIII. 53.)

Die Dampfdrucke der festen Alkalichloride beanspruchen im Hinblick auf die gut bekannten Eigenschaften ihrer Gitter spezielles Interesse. Druckwerte bei möglichst tiefen Temperaturen sind hierbei besonders erwünscht. Von mehreren Salzen dieser Gruppe liegen denn auch bereits zahlreiche Messungen von Sublimationsdrucken im Vakuum vor, die nach verschiedenen Methoden ausgeführt worden sind.

Im Hinblick auf die Bestimmung der Dipolmomente von Alkalihalogenuiden¹⁾ sind von *V. Deitz*²⁾ auf Veranlassung von *W. H. Rodebush*³⁾ Tensionsmessungen an KCl und CsJ gemacht worden im gleichen Temperaturgebiet, in welchem die Dipolmomente gemessen worden waren. Die erste Methode von *Deitz* bestand in der absoluten Messung des Dampfdruckes gegen eine dünne Aluminiummembran, welche an einer elektromagnetischen Waage aufgehängt war. In demselben Vakuumgefäß wurden dann auch Bestimmungen nach der Ausströmungsmethode von *M. Knudsen*⁴⁾ durchgeführt. Das Ausströmen des Dampfes erfolgte aus einem Quarzgefäß mit enger Öffnung, deren Wandstärke bei der Berechnung der Austrittsmenge des Gases berücksichtigt wurde. Die Masse des ausgeströmten Dampfes wurde durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes von dem Salzbehälter in passend gewählten Zeitintervallen bestimmt. Die Berechnung des Druckes erfolgte nach der Gleichung:

$$p = \frac{m}{t} \left(\frac{2 \pi R T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{1}{A} + \frac{3 L}{2 \pi D^3} \right), \quad (1)$$

Hierin bedeutet: *m* die Masse des in der Zeit *t* ausgeströmten Dampfes, *M* das Molekulargewicht desselben, *T* die absolute Temperatur, *A* den Querschnitt der Ausströmungsöffnung, *L* die Länge des Ausströmungskanals und *D* den Durchmesser desselben.

Das letzte Glied, welches die Wandstärke der Ausströmungsöffnung berücksichtigt, macht etwa 5% von $1/A$ aus, wenn *L* nicht über $1/7$ von *D* beträgt. Bei hinreichend dünner Wandung der Ausströmungsöffnung kommt der zweite Summand in Gl. (1) in Wegfall, und man erhält die ursprünglich von *Knudsen* benützte Gleichung.

¹⁾ Vgl. *Rodebush, Murray & Bixler*, J. chem. Phys. **4**, 373 (1936).

²⁾ *V. Deitz*, J. chem. Phys. **4**, 578 (1936).

³⁾ *E. F. Fiock & W. H. Rodebush*, Am. Soc. **48**, 2522 (1926).

⁴⁾ *M. Knudsen*, Ann. Physik **47**, 697 (1915).

Mit den käuflichen reinen Salzen und solchen, die zuvor geschmolzen und dann pulverisiert worden waren, um absorbierte Luftgase zu entfernen, wurden bei der letztgenannten Methode dieselben Druckwerte erhalten. Bei der erstgenannten Methode lieferten nur die Pulver der vorher geschmolzenen Salze genau reproduzierbare Werte. Mit den ungeschmolzenen Salzproben wurden dagegen infolge der abgegebenen Luftgase bei der Verdampfung um 10–30% zu hohe Drucke erhalten. Nach den beiden Methoden konnten übereinstimmende Druckwerte erhalten werden, welche für KCl durch die Gleichung:

$$(KCl) \log p_{(D_{yn})} = -11,300/T + 13,361 \quad (2)$$

gut dargestellt werden.

Die Sublimationswärme von KCl berechnet sich daraus zu 51,800 kcal/Mol, während *Mayer & Helmholtz*¹⁾ den fast identischen Wert 51,60 kcal angegeben haben. Zur weiteren Prüfung der Drucke wurde die Gerade nach Gl. (2) bis zum Schnitt mit den Tensionsdaten des geschmolzenen Kaliumchlorids von *Rodebush & Fiock*²⁾ verlängert. So ergab sich bei einer Extrapolation über 250° C der Schnittpunkt bei 1095° K an Stelle des beobachteten Smp. von 1049° K. Diese Tensionswerte eignen sich somit gut zu einem Vergleich mit unsern Messungen.

*Mayer & Hölder-Wintner*³⁾ haben die Dampfdrucke von einer Reihe fester Alkalichloride nach der Effusionsmethode von *Knudsen*⁴⁾ gemessen, wobei die aus einer kreisförmigen Öffnung ins Vakuum austretenden Dampfmenigen in gemessenen Zeiten auf einer kalten Fläche kondensiert und bestimmt wurden. An Kalium- und Rubidiumchlorid wurden so die Tensionen in den Temperaturbereichen von 899,4–935,3° K, bzw. 888,0–925,6° K gemessen.

*B. H. Zimm & J. E. Mayer*⁵⁾ haben die Dampfdrucke von einigen Alkalihalogeniden nach der Ionisationsmethode von *I. Langmuir* bestimmt. Die bei gemessener Temperatur aus einem Salzbehälter mit feiner Öffnung ins Vakuum austretenden Dämpfe werden hierbei an einem hochoverhitzten Wolframdraht dissoziiert und die Metallatome ionisiert. Durch Anlegen eines geeigneten Feldes werden die gebildeten Atomionen von einem Kollektor eingefangen und die hierdurch entstehende Stromstärke gemessen. Bei vollständiger Spaltung der Salzdämpfe und totaler Ionisation der Metallatome ist der Dampfdruck dem entstehenden Ionenstrom proportional. Die Versuchsbedingungen müssen so gewählt werden, dass der Glühdraht zwar eine vollständige Ionisation gewährleistet, selbst

¹⁾ *Mayer & Helmholtz*, Z. physikal. Ch. **75**, 27 (1932).

²⁾ *E. F. Fiock & W. H. Rodebush*, Am. Soc. **48**, 2522 (1926).

³⁾ *J. E. Mayer & Irmgard Hölder-Wintner*, J. chem. Phys. **6**, 301 (1938).

⁴⁾ *M. Knudsen*, Ann. Physik **47**, 697 (1915).

⁵⁾ *B. H. Zimm & J. E. Mayer*, J. chem. Phys. **12**, 362 (1944).

aber durch Elektronenabgabe keinen merklichen Beitrag an den gemessenen Strom liefert. Das angelegte Feld zum Kollektor muss so bemessen sein, dass an diesem noch keine Ionenbildung durch Stosswirkung der Kationen hervorgerufen wird. Zufolge dieser mannigfaltigen Möglichkeiten einer zusätzlichen Ionenbildung können bei dieser Methode leicht positive Fehler entstehen. Eine Orientierung hierüber vermittelt die Untersuchung von *Taylor & Langmuir*¹⁾ über den Dampfdruck des Cäsiums nach der Methode der positiven Ionen.

Bei geeigneten Versuchsbedingungen kann der Dampfdruck durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$p = \left[N \cdot R^2 (2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{r^2 \cdot A \cdot F} \right] i. \quad (3)$$

Hierin bedeutet *N* die *Avogadro*'sche Zahl, *R* die Distanz der Austrittsöffnung des Dampfstrahls von dem Wolframfaden, *m* die Masse einer Dampfmolekel, *k* die *Boltzmann*'sche Konstante, *T* die absolute Temperatur, *r* den Radius der Austrittsöffnung des Dampfes, *A* die Planprojektion des ionisierenden Wolframfadens, *F* die *Faraday*'sche Konstante und *i* den zwischen dem Wolframfaden und dem Kollektor gemessenen Strom.

Wir haben nun die Anwendung der Mitführungsmethode unter Verwendung von reinem Stickstoff als Transportgas zur Bestimmung der Tensionen von Cäsium-, Rubidium- und Kaliumchlorid im Gebiete kleiner Drucke benutzt, so dass ein Vergleich mit den obenerwähnten Daten möglich wurde. Es interessierte uns festzustellen, ob die Verdampfung in Gegenwart von Stickstoff bei Atmosphärendruck noch mit hinreichender Geschwindigkeit und Regelmässigkeit verläuft und die im Vakuum erhaltenen Drucke erzielt werden.

Bei der Verdampfung von Quecksilber im Vakuum hatte *Knudsen*²⁾ beobachtet, dass die gaskinetisch zu erwartende Verdampfungsgeschwindigkeit nur mit reinsten, frisch hergestellten Oberflächen erreicht wird. Schon geringe Verunreinigungen der Oberfläche genügten, um die Verdampfungsgeschwindigkeit auf 2/1000 des theoretischen Wertes herabzusetzen. Wieweit die Verdampfungsgeschwindigkeit der Alkalichloride durch ein Mitführungsgas von Atmosphärendruck (in unserm Fall von Stickstoff) gehemmt wird, war nicht vorauszusehen.

Als Fehlerquellen konnten weiter in Frage kommen: Unvollständige Mischung des Salzdampfes mit dem Transportgas und Verluste bei der Entnahme des Salzdampfes aus dem Transportgas durch unvollständige Abscheidung im Kondensationsrohr infolge von Nebelbildung. Die interessanten Versuche von *Cockroft*³⁾ über die Kondensation von Cadmiumdämpfen haben gezeigt, dass zur Kondensation derselben eine charakteristische Übersättigung erforderlich ist, um die Energie der Keimbildung aufzubringen. Zumal an gasbedeckten

¹⁾ *J. B. Taylor & Irving Langmuir*, Phys. Rev. **51**, 753 (1937).

²⁾ *M. Knudsen*, Ann. Physik **47**, 697 (1915).

³⁾ *Cockroft*, Proc. Roy. Soc. A **119**, 293 (1928).

Oberflächen erweist sich diese Energie als recht beträchtlich. *Beeck, Smith & Wheeler*¹⁾ beobachteten bei der Kondensation von Nickel-dampf an Glas, die im Vakuum regellos erfolgt, dass die (110)-Fläche des Nickels sich in Gegenwart eines geringen Stickstoffdruckes parallel zur Glaswand orientiert, womit eine Verzögerung in der Abscheidung durch den anwesenden Stickstoff verbunden sein dürfte.

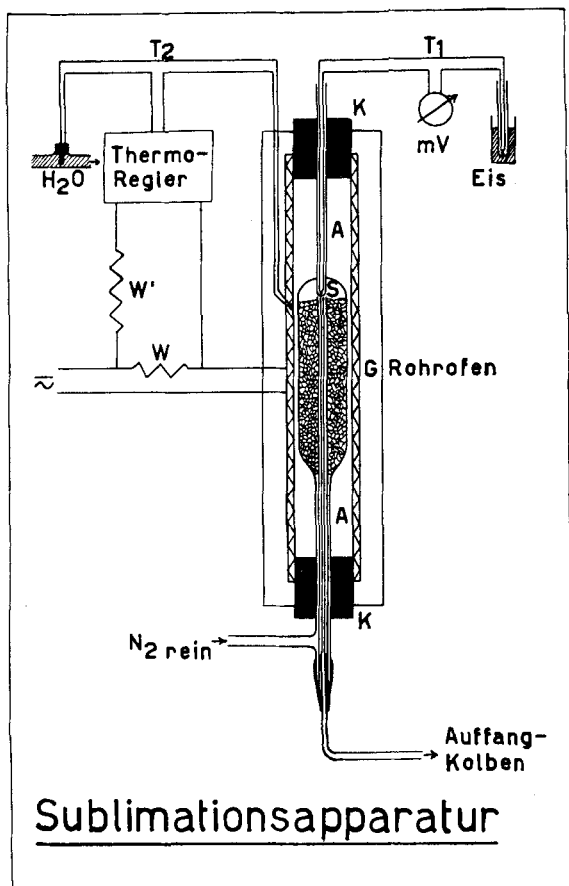


Fig. 1.

Es war daher auch bei unsern Mitführungsversuchen eine Kondensation der Salzdämpfe an diskreten aktiven Stellen der Oberfläche des Kühlers zu erwarten, ähnlich wie es *Cockroft* bei der Kondensation von Cadmiumdämpfen beobachtet hat.

Ob bei einem derartigen Verlauf der Kondensation eine vollständige Abscheidung der Salzdämpfe aus dem Transportgas möglich ist, sollte durch unsere Versuche geprüft werden. Im Gegensatz zur

¹⁾ *Beeck, Smith & Wheeler*, Proc. Roy. Soc. A 177, 62 (1940).

Methode des positiven Ionenstroms können die Fehlerquellen der Mitführungsmethode Anlass zu negativen Fehlern der Tensionswerte geben.

Experimentelles.

Fig. 1 zeigt unsere Sublimationsapparatur. Die vertikale Anordnung wurde gewählt, um das Spülgas in möglichst innige Berührung mit dem verdampfenden Salz zu bringen. In die Quarzpipette von 15 mm Weite ist die Salzprobe im Betrag von ca. 1/20 Mol eingefüllt. Mit zwei Sieben von 36 und 100 Maschen pro cm^2 wurde das Salz zuvor auf möglichst gleiche Korngrösse gebracht. Von unten wird gereinigter und über Phosphor-pentoxyd getrockneter Stickstoff in gemessenem Tempo eingeleitet und durch eine zentral angeordnete, auswechselbare Quarzkapillare zum Messgefäss für den Stickstoff abgeleitet.

Die Temperatur der Dämpfe wurde bei S mit dem Thermoelement T_1 gemessen, das mit reinstem Zink und Cadmium und mit der bei 637°C schmelzenden Mischung aus 30,5% NaCl + 69,5% Na_2SO_4 geeicht worden war. Mit Hilfe eines Thermoregulators, der durch das Thermoelement T_2 betätigt wurde, konnte die Temperatur bei S auf $\pm 1^\circ$ konstant gehalten werden.

Mit einem empfindlichen Strömungsmesser wurde das gewünschte Tempo des Stickstoffstroms eingestellt. Das Gas wurde in einem als Eudiometer dienenden, geeichten Kolben von 3135 cm^3 über Wasser aufgefangen und sein Volumen entsprechend der Temperatur des Rezipienten und dem herrschenden Barometerstand auf 0° und 760 mm Hg reduziert.

Das Gas perlte aus einer Kapillare in gleichmässigem Strom in den Rezipienten. Da derselbe nur 5 mm in die Sperrflüssigkeit eintauchte, herrschte während der ganzen Versuchsdauer Atmosphärendruck in der Apparatur. Um eine vollständige Sättigung des Stickstoffs mit den Salzdämpfen zu gewährleisten, wurde nur mit Stromgeschwindigkeiten des Stickstoffs von 3—20 $\text{cm}^3/\text{Min.}$ gearbeitet, wobei die Füllung des Rezipienten mit dem Stickstoff Versuchsdauern bis über 24 Std. beanspruchen konnte.

Die Kondensation der Salzdämpfe erfolgte zur Hauptmenge im oberen Viertel der 2 mm weiten Ableitungskapillare, meist in der Form von gut ausgebildeten kubischen Kriställchen.

Das Sublimat wurde mit doppelt destilliertem Wasser aus der Kapillare herausgelöst und der Salzgehalt durch elektrometrische Titration mit 0,01-n. bzw. 0,001-n. AgNO_3 in einem Volumen von 1—2 cm^3 bestimmt, wobei die Salzmenge auf 2—3 γ genau bestimmt werden konnte, während die Kondensate meist mehr als das 100fache betragen.

Zur Berechnung der Dampfdrucke diente das auf Normalbedingungen reduzierte Volumen des Transportgases, der herrschende Atmosphärendruck und das Gewicht des Sublimats, von dem angenommen wird, dass es im Gaszustand aus einfachen Alkalihalogenidmolekeln besteht. Von *B. H. Zimm & J. E. Mayer*¹⁾ ist gezeigt worden, dass CsCl in seinem Dampf bis 800°C weniger als 0,3% Doppelmolekeln enthält.

Da der Anteil des Salzdampfes am Gesamtdruck verschwindend klein ist, kann der Druck p des Salzdampfes durch

$$p = b \cdot \text{Mole Sublimat/Mole N}_2 \text{ vom Transportgas} \quad (4)$$

ausgedrückt werden, wobei b den herrschenden Barometerdruck bedeutet.

Berechnet man mit Hilfe der Gleichung von *Knudsen*:

$$G = \frac{1}{4} \cdot m \cdot N \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot F \quad (5)$$

die Salzmenge G , die pro Sekunde von der Gesamtfläche F des angewandten Salzes ins Vakuum verdampfen würde, und vergleicht diese mit der Salzmenge, welche das Transportgas, der Stickstoff, pro Zeiteinheit in unsern Versuchen wegführt, so findet man, dass die nach Gl. (5) definierte theoretische Verdampfungsgeschwindigkeit stets mehr als 2 Zehnerpotenzen grösser ist als die vom Transportgas tatsächlich weggeführte Salzmenge. Daraus darf geschlossen werden, dass bei unsern Versuchen eine vollkommene Sättigung des Stickstoffs mit den Salzdämpfen eingetreten ist. In der Tat zeigten sich

¹⁾ J. chem. Phys. **12**, 362 (1944).

auch die gemessenen Salzdampfdrucke p ganz unabhängig von den angewandten Geschwindigkeiten des Transportgases.

In Fig. 2 sind die gemessenen Drucke der Salzdämpfe gegen die reziproke absolute Temperatur, $1/T \cdot 10^4$ aufgetragen. Zum Vergleich sind die Dampfdrucke von den in der Einleitung erwähnten Autoren mit eingezeichnet.

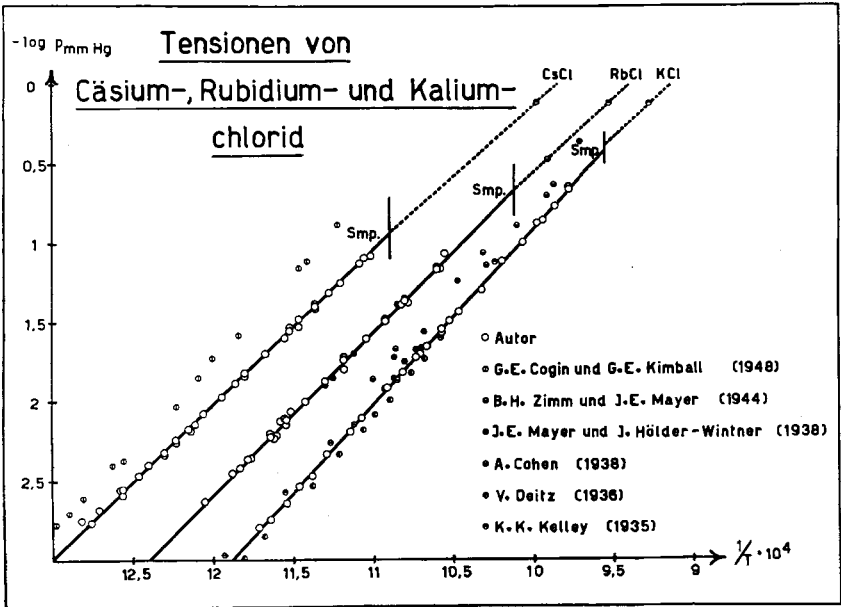


Fig. 2.

Eine Auswahl der gemessenen Druckwerte, welche mit stark verschiedenen Geschwindigkeiten des Transportgases aufgenommen worden sind, finden sich in den folgenden Tabellen Nr. 1—3 zusammengestellt. Weitere dazwischenliegende Dampfdrucke enthält die Dissertation von *W. Werner*¹⁾.

Tabelle 1.
Cäsiumchlorid.

Temperatur		Transportgas N ₂		Baro mm Hg	CsCl m · 10 ⁶	Dampfdruck	
°K	1/T · 10 ⁴	Mole	cm ³ /Min.			mm Hg	- log p
905	11,08	0,1200	8	713	13,50	0,0803	1,095
888	11,27	0,1213	13	735	7,95	0,0482	1,317
880	11,36	0,1205	3	730	6,51	0,0394	1,405
880	11,36	0,1205	17	730	6,67	0,0404	1,393
868	11,52	0,1180	12	714	4,55	0,0275	1,560
866	11,55	0,1173	17	720	4,07	0,0250	1,602
844	11,86	0,1148	3	716	2,08	0,0130	1,888
813	12,30	0,1188	10	721	0,782	0,00467	2,338
803	12,46	0,1203	3	729	0,556	0,00337	2,472
784	12,76	0,1173	17	720	0,281	0,00170	2,770

¹⁾ *W. Werner*, Diss. ETH. Zürich (1953).

Cäsiumchlorid: Unsere Tensionswerte liegen in befriedigender Weise auf der gezeichneten Geraden und schliessen sich auch gut an die Tensionswerte des flüssigen Salzes nach den Angaben von *K. K. Kelley*¹⁾ an. Die zum Vergleich vorhandenen Tensionsdaten von *G. E. Coghlin & G. E. Kimball*²⁾, welche nach der positiven Ionenmethode ermittelt worden sind, liegen durchwegs höher als unsere Werte und scheinen sich auch weniger gut an die von *Kelley* mitgeteilten Daten des geschmolzenen Cäsiumchlorids anzupassen. Wir vermuten, dass die Druckwerte von *Coghlin & Kimball* im Sinne der positiven Fehlermöglichkeiten ihrer Methode durchwegs etwas zu hoch liegen, einer Temperaturdifferenz von ca. 7° entsprechend.

Tabelle 2.
Rubidiumchlorid.

Temperatur		Transportgas N ₂		Baro	RbCl	Dampfdruck	
°K	1/T · 10 ⁴	Mole	cm ³ /Min.	mm Hg	m · 10 ⁶	mm Hg	- log p
944	10,60	0,1202	13	729	11,30	0,0682	1,166
930	10,78	0,1212	8	732	6,95	0,0420	1,377
916	10,92	0,1203	11	731	5,28	0,0318	1,497
906	11,04	0,1177	13	717	4,05	0,0248	1,605
885	11,30	0,1177	3	717	2,18	0,0134	1,873
876	11,42	0,1187	8	720	1,66	0,00996	2,002
868	11,51	0,1109	7	705	1,35	0,00859	2,066
859	11,64	0,1210	10	733	1,001	0,00607	2,217
850	11,78	0,1161	7	708	0,641	0,00431	2,366
846	11,83	0,1191	7	720	0,681	0,00380	2,420
831	12,05	0,1178	7	716	0,391	0,00234	2,632

Tabelle 3.
Kaliumchlorid.

Temperatur		Transportgas N ₂		Baro	KCl	Dampfdruck	
°K	1/T · 10 ⁴	Mole	cm ³ /Min.	mm Hg	m · 10 ⁶	mm Hg	- log p
1024	9,77	0,1184	8	716	36,13	0,2183	0,661
1013	9,86	0,1184	14	712	28,37	0,1706	0,768
994	10,06	0,1195	14	718	16,76	0,1008	0,997
982	10,19	0,1188	12	714	12,83	0,0772	1,112
951	10,52	0,1184	13	712	5,38	0,0323	1,490
938	10,66	0,1178	15	712	3,65	0,0220	1,657
925	10,81	0,1186	6	713	2,53	0,0152	1,818
917	10,91	0,1189	8	719	2,00	0,0121	1,916
903	11,08	0,1193	8	718	1,295	0,0078	2,109
898	11,14	0,1180	6	716	1,055	0,0064	2,192
886	11,29	0,1180	12	716	0,756	0,0046	2,336
873	11,46	0,1180	16	716	0,479	0,0029	2,539
859	11,64	0,1169	3	717	0,292	0,0018	2,749

Rubidiumchlorid: Die Übereinstimmung unserer Tensionswerte mit den Daten von *J. E. Mayer & J. Hölder-Wintner*³⁾ kann als praktisch vollständig bezeichnet werden.

¹⁾ *K. K. Kelley*, U. S. Bur. Mines Bull. **383** (1935).

²⁾ *G. E. Coghlin & G. E. Kimball*, J. chem. Phys. **16**, 1035 (1948).

³⁾ *J. E. Mayer & J. Hölder-Wintner*, J. chem. Phys. **6**, 301 (1938).

Die Extrapolation der Druckwerte in Fig. 2 bis zum Schnittpunkt mit der Tensionsgeraden des geschmolzenen Salzes nach den Angaben von *Kelley* entspricht dem beobachteten Schmelzpunkt von 988°K.

Kaliumchlorid: Unsere Werte halten recht genau die Mitte zwischen den Daten von *V. Deitz*¹⁾ und denjenigen von *B. H. Zimm & J. E. Mayer*²⁾ und stimmen mit diesen auch gut überein. Dies erscheint bemerkenswert, wenn man berücksichtigt, dass *V. Deitz* nach einer absoluten Methode und nach dem Effusionsverfahren von *Knudsen* gemessen hat, dass von *Zimm & Mayer* die Methode der positiven Ionen benützt wurde, und dass unsere Resultate nach der Transportmethode gewonnen worden sind.

Wesentlich höher liegend und stärker streuend sind die, nun überholten, Werte von *A. Cohen*³⁾, der auf Veranlassung von *W. D. Treadwell* die ersten Messungen nach der Überführungsmethode in unserm Laboratorium ausgeführt hat.

Die Tensionsgeraden von Fig. 2 werden durch die Gleichung:

$$-\log p \text{ (mm Hg)} = \frac{1}{T} \cdot 10^4 \cdot a - b \quad (6)$$

dargestellt, wobei a und b die folgenden Werte erhalten:

	CsCl	RbCl	KCl
a	0,997	1,020	1,107
b	9,942	9,643	10,151

Aus den Tensionsgleichungen (6) wurden die unten folgenden Sublimationswärmern ΔH mit Hilfe der Gleichung von *Clausius-Clapeyron*:

$$\Delta H_T = -R \cdot \frac{d \ln p}{d(1/T)}$$

erhalten. Der in Fig. 2 mit den Daten von *Kelley* angedeutete geradlinige Verlauf der Tensionskurven von CsCl, RbCl und KCl oberhalb ihrer Schmelzpunkte ermöglicht in gleicher Weise die Berechnung der betreffenden Verdampfungswärmern $\Delta H_{(\text{Verd.})}$.

Die Differenz:

$$\Delta H_{(\text{Subl.})} - \Delta H_{(\text{Verd.})} = \Delta H_{(\text{Sm.})}$$

liefert sodann die Schmelzwärmern $\Delta H_{(\text{Sm.})}$ der betreffenden Salze, entsprechend der folgenden Tabelle:

Tabelle 4.

Sublimations- und Verdampfungswärmern.

	CsCl	RbCl	KCl	
$\Delta H_{(\text{Subl.})}$	44,1	46,4	50,2	Kcal
$\Delta H_{(\text{Verd.})}$	40,3	41,6	43,3	Kcal
$\Delta H_{(\text{Sm.})}$	3,8	4,8	6,9	Kcal

Für die Entropien der Sublimation und der Verdampfung beim Schmelzpunkt werden mit obigen Daten die in Tabelle 5 folgenden Werte erhalten. Die ersteren betragen angenähert das Doppelte der

¹⁾ *V. Deitz*, J. chem. Phys. **4**, 578 (1936).

²⁾ *B. H. Zimm & J. E. Mayer*, J. chem. Phys. **12**, 362 (1944).

³⁾ *A. Cohen*, Diss. ETH, Zürich (1938).

Entropiewerte der Verdampfung der Alkalimetalle bei ihren normalen Siedepunkten, wie aus dem Vergleich mit den Werten der letzten Zeile von Tabelle 5 zu ersehen ist¹⁾.

Tabelle 5.
Entropiewerte.

		CsCl	RbCl	KCl
$\frac{\Delta H_{(\text{Subl.})}}{T_{(\text{Smp.})}}$	$\frac{\text{g Cal}}{^\circ\text{K}}$	48,0	46,9	47,2
$\frac{\Delta H_{(\text{Verd.})}}{T_{(\text{Smp.})}}$	$\frac{\text{g Cal}}{^\circ\text{K}}$	43,9	42,1	40,7
$T_{(\text{Smp.})}$	$^\circ\text{K}$	919	988	1063
$\frac{\Delta H_{(\text{Verd.})}}{T_{(\text{s})}}$	Na 24,7	K 24,3	Rb 24,0	Cs 23,7

Ein Teil der benötigten Apparaturen konnte aus Mitteln des *Aluminium-Fonds Neuhäusen* angeschafft werden. Der Fondskommission sei hierfür unser Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Es sind die Sublimationsdrucke von Cäsium-, Rubidium- und Kaliumchlorid nach der Mitführungsmethode unter Verwendung von Stickstoff als Transportgas in den respektiven Temperaturbereichen von 507–635° C für CsCl, von 558–675° C für RbCl und von 582–751° C für KCl bestimmt worden. Die erhaltenen Sublimat der Alkalichloride wurden durch elektrometrische Titration mit 0,01- und 0,001-n. AgNO₃ bestimmt und die Drucke unter der Annahme berechnet, dass die Salzdämpfe nur aus einfachen Molekeln bestanden.

Eine Grenze der Anwendbarkeit der Mitführungsmethode ist bei den beschriebenen Versuchen nicht beobachtet worden.

In den erwähnten Temperaturbereichen sind die gefundenen Drucke im log p, 1/T-Diagramm dargestellt und mit den vorhandenen Literaturdaten verglichen worden. Für die Tensionsgeraden wurden folgende Gleichungen erhalten:

$$\begin{aligned}
 -\log p \text{ (mm Hg) CsCl} &= \frac{9970}{T} - 9,942 & -\log p \text{ (mm Hg) RbCl} &= \frac{10200}{T} - 9,643 \\
 -\log p \text{ (mm Hg) KCl} &= \frac{11070}{T} - 10,151
 \end{aligned}$$

Die Entropien der Verdampfung und Sublimation beim Schmelzpunkt der Salze wurden berechnet.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

¹⁾ Die hieraufgeführten Entropiewerte sind mit Daten von A. Eucken, Metallwirtschaft XV, 27, 63 (1936), nach A. Eucken, Lehrbuch d. Chem. Physik 219 (1930), ermittelt worden.